

SÉRIE A. n° 1377
N° D'ORDRE : 2242

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ramnik TRIVÉDI

1^{re} THÈSE. — Relations entre la réactivité chimique et l'absorption dans l'ultra-violet de certaines classes de molécules organiques.

2^e THÈSE. — Transmutation des éléments.

Soutenues le 21 Décembre 1932, devant la Commission d'examen

Président : M. PERRIN

Examineurs { M. BLAISE
 { M^{me} RAMART-LUCAS

LES ÉDITIONS VÉGA

43, Rue Madame, 43

PARIS

1932

RELATIONS ENTRE LA
RÉACTIVITÉ CHIMIQUE ET
L'ABSORPTION DANS
L'ULTRA-VIOLET DE
CERTAINES CLASSES DE
MOLECULES
ORGANIQUES

SÉRIE A n° 1377
N° D'ORDRE : 2242

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ramnik TRIVÉDI

1^{re} THÈSE. — Relations entre la réactivité chimique et l'absorption dans l'ultra-violet de certaines classes de molécules organiques.

2^e THÈSE. — Transmutation des éléments.

Soutenues le Décembre 1932, devant la Commission d'examen

Président : M. PERRIN

Examineurs { M. BLAISE
 { M^{me} RAMART-LUCAS

LES ÉDITIONS VÉGA

43, Rue Madame, 43

PARIS

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.
H. LEBESQUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Emile PICARD.
Rémy FERRIER.

E. GOURSAT. Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathématique.

H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FARRY Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUROSCQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
N Etude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN Mécanique physique et expérimentale.

Professeurs



E. PÉCHARD ..	Chimie (Enseigt P. C. N.).	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
A. GUILLET	Physique.	PAUTHENIER	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD ..	Chimie minérale.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
A. MICHEL-LÉVY ..	Pétrographie.	De BROGLIE	Théories physiques.
H. MOUTON	Chimie physique.	LABROUSTE	Physique du Globe.
L. DUNOYER	Optique appliquée.	FREUNDLER	Chimie (P. C. N.).
M. JAVILLIER	Chimie biologique.	PRENANT	Zoologie.
ROBERT-LÉVY	Zoologie.	P. JOB	Chimie générale.
A. DEBIERNE	Radioactivité.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
E. DARMOIS	Physique.	BOHN	Zoologie (P. C. N.).
G. BRUHAT	Physique.	N	Chimie (P. C. N.).
F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	COMBES	Sciences naturelles (P.C.N.)
L. JOLEAUD	Paléontologie.	GARNIER	Mécanique rationnelle.
M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.	PÉRÈS	Mécanique des fluides.
M ^e RAMART-LUCAS	Chimie organique.		

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

A MADAME RAMART-LUCAS
Professeur à la Sorbonne

*En respectueux hommage, et en témoi-
gnage de ma profonde gratitude.*



RELATIONS ENTRE LA RÉACTIVITÉ CHIMIQUE ET L'ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET DE CERTAINES CLASSES DE MOLÉCULES ORGANIQUES

INTRODUCTION

La connaissance des relations entre la structure des molécules organiques et leur absorption par l'ultra-violet a donné lieu à de nombreuses recherches. Mais, bien que l'on ait depuis longtemps compris que la couleur d'un corps et son comportement chimique sont étroitement liés, l'étude de cette relation est encore peu avancée. Je résumerai ce que l'on sait actuellement sur cette importante question.

En 1912, M. Staudinger (1), ayant étudié l'absorption de quelques molécules possédant des atomes liés par plus d'une valence, formulait l'énoncé suivant :

« Toute substitution chimique qui déplace les bandes d'absorption vers le rouge diminue l'état de saturation de la molécule. »

Une étude critique de cet énoncé montre qu'il n'est pas vérifié (2).

D'autre part, en 1913, V. Henri (3) proposa la loi suivante qu'il désigna sous le nom de « loi de labilité chimique » et qui fut en 1919 formulée de façon un peu différente (4) :

(1) STAUDINGER, *Die Ketene*, F. Enke, Stuttgart, 1912, p. 98.

(2) RADULESCU, *Bull. de la Soc. des Sciences de Cluj*, t. 4, p. 297. — Voir aussi : Mme RAMART, *Bull. de la Soc. Chim.*, 4^e série, t. 51, p. 299.

(3) V. HENRI, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1979.

(4) *Etudes de photochimie*, 1919, p. 187.

« Les corps dont les molécules sont labiles, c'est-à-dire qui réagissent facilement, absorbent fortement les rayons ultra-violets. Par conséquent, à côté des effets produits par les différents groupements chimiques et par la constitution moléculaire, la prédisposition des molécules à entrer en réaction provoque une exaltation très forte du pouvoir d'absorption des rayons ultra-violets » (1913).

« Les corps organiques qui réagissent le plus facilement, qui sont le plus instables, possèdent les bandes d'absorption ultra-violettes les plus fortes » (1919).

L'examen détaillé de la note qui contient le premier énoncé de cette loi montre qu'elle ne se vérifie pas, quelle que soit l'interprétation que l'on pourrait donner à la rigueur du terme « labile ».

Plus récemment, Mme Ramart (1) considère que :

« Puisque l'état interne d'un chromophore est le même, lorsqu'il donne la même couleur à une molécule, la réactivité chimique de ce chromophore sur un groupe B, porté sur une autre molécule, doit être alors la même. »

« Cela signifie en particulier que, pour une réaction d'un type donné (éthérification par exemple), la variation d'énergie interne est la même. Cela signifie probablement aussi que la vitesse de réaction de A sur B est sensiblement la même. »

Et c'est ce que l'expérience a déjà vérifié dans les séries homologues. On sait en effet que, dans une série à chaîne normale $A.(CH_2)^n.CH_3$, à partir du troisième terme tous les homologues ont sensiblement la même absorption.

D'après ce qui précède, les termes d'une telle série

(1) Mme RAMART, C. R., t. 194, p. 7216 (1932); Bull. Soc. Chimie.

ayant la même couleur doivent la même réactivité. Or, pour toutes les réactions jusqu'ici étudiées, le parallélisme ainsi prévu entre la couleur et la réactivité se vérifie très bien pour les séries homologues possédant un seul chromophore. Par exemple, les acides normaux $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^n\text{COOH}$ (1), qui ont la même absorption depuis le terme pour lequel n est égal à 2, jusqu'à n égal à 14, ont la même vitesse d'éthérification depuis l'acide butyrique jusqu'à l'acide stéarique (2). Ajoutons que ces acides gras normaux ont sensiblement la même constante de dissociation depuis l'acide propionique.

Il en est de même pour les amines primaires $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^n\text{NH}_2$ qui, depuis l'éthylamine, ont la même vitesse de réaction avec le bromure d'allyle (3). Or, M. Grunfeld (4), ayant mesuré l'absorption d'un certain nombre d'amines de cette série, depuis la pentylamine jusqu'à la dodécylamine, a trouvé, conformément à ces prévisions, que tous ces composés ont une absorption identique; il a de plus trouvé, toujours dans le même ordre d'idées, que ces amines ont les mêmes vitesses de réaction avec l'éther malonique.

On peut encore citer les travaux de M. Calvet (5), qui a constaté que les amides grasses à chaîne normale ont, depuis la butanamide jusqu'à l'hexanamide, les mêmes vitesses de réaction et les mêmes énergies de réaction. Or, Mme Ramart et Mme Grumez (6) ont trouvé que ces amides qui avaient les mêmes réactivités avaient aussi la même absorption.

(1) Mme RAMART, Mlle BIQUARD, M. GRUNFELD, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 1196.

(2) SUDBOROUGH et GITTINS, *Chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 210.

(3) MENSCHUTKIN, *D. Chem. G.*, 1897, t. 30, p. 2775.

(4) GRUNFELD, *C. R.*, t. 192, p. 1560.

(5) CALVET, *C. R.*, t. 192, p. 1569, 1931.

(6) Mme RAMART et Mme GRUMÉZ, *Bull. Soc. Chim.*, Séance du 25 novembre 1932.

Enfin, M. Ruzicka (1), en mesurant les vitesses avec lesquelles les cétones se combinent avec l'hydroxylamine, a trouvé que la vitesse d'oximation est sensiblement la même pour les méthylcétones $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)^n\text{CH}_3$, depuis la méthylpropylcétone jusqu'à la méthyltétradécylcétone. Or, d'après Rice (2), toutes ces cétones ont la même absorption, depuis la propylméthylcétone jusqu'à la nonylméthylcétone. Les termes supérieurs n'ont pas été étudiés. -

Mme Ramart a pensé pouvoir étendre cette relation entre la couleur et la réactivité chimique au cas où la molécule contient d'autres chromophores, et a proposé l'énoncé suivant (3) :

« Lorsque dans diverses molécules, par ailleurs absolument quelconques, un chromophore introduit la même couleur, cela signifie qu'il a même état intérieur, donc même réactivité chimique vis-à-vis d'un groupe B porté sur une molécule voisine. »

Il faudra naturellement examiner le cas où le reste de la molécule s'enroulant autour de ce chromophore viendrait gêner l'approche de B et modifier les vitesses de réaction.

*
**

D'autre part, on sait que la fixation des radicaux qui, par eux-mêmes, sont incolores, dans l'ultra-violet moyen (alcooyles par exemple) au voisinage d'un chromophore, peut changer de façon importante la couleur d'une molécule où se trouve engagé ce chromophore.

(1) RUZICKA et J. B. BUIJS, *Helvetica Chimica Acta*, t. 15, p. 3, 1932.

(2) RICE, *Proced. Roy. Soc.*, London, 1915, t. 91, p. 65.

(3) MME RAMART, *Bull. Soc. Chim.*

C'est ainsi que l'acétone, la diéthylcétone, la pinacoline, l'hexaméthylacétone, n'ont pas la même couleur; il en est de même pour certains dérivés éthyléniques : le stilbène, le styrolène, l'acide cinnamique, ont des couleurs différentes de celles de leurs dérivés alcoylés sur la chaîne.

A ces modifications dans l'absorption doivent nécessairement correspondre des changements dans l'état interne des molécules et par suite dans leurs propriétés chimiques. Or, une telle étude n'avait encore été envisagée de ce point de vue qu'en ce qui concerne les alcoylacétones (1).

J'apporte ici une contribution à la connaissance des relations entre l'absorption dans l'ultra-violet et certaines propriétés chimiques des acides, amides, éthers, nitriles alcoylcinnamiques.

Les propriétés des acides cinnamiques et de leurs produits de substitution sur la chaîne ont depuis longtemps attiré l'attention des chercheurs, et l'on connaît actuellement d'intéressantes relations entre la structure de quelques-uns de ces composés et certaines de leurs propriétés physiques et chimiques.

En ce qui regarde leur réactivité, ce sont surtout les vitesses d'éthérification, de saponification, de fixation d'halogènes que l'on connaît le mieux.

Sudborough et ses collaborateurs ont en particulier mesuré les vitesses d'éthérification [par CH_3OH en présence de catalyseur (HCl)] des acides cinnamiques, des acides α et β halogénés, α -cyan et α -phénylcinnamiques.

(1) Mme RAMART et Mme BRUZEAU, *C. R.*, 1931, t. 192, p. 147.

Ils constatèrent que la présence d'une liaison éthylénique en α vis-à-vis du carboxyle diminue beaucoup l'activité (en ce qui concerne l'éthérification) que ce dernier possède dans l'acide saturé correspondant.

D'autre part, l'expérience leur montra que tous les dérivés de substitution de l'acide cinnamique ont une vitesse d'éthérification plus faible que celle de ce dernier et qu'enfin, pour les dérivés monosubstitués des deux isomères α et β , c'est le dérivé β pour lequel la vitesse d'éthérification est la plus élevée.

Pour expliquer cette diminution d'activité chimique plus élevée pour les dérivés substitués, on a invoqué « l'empêchement stérique ».

Pourtant, un ensemble de faits nous conduit à attribuer non pas à l'encombrement spatial des radicaux ou tout au moins pour une faible part, mais à leur influence sur le groupe fonctionnel acide, l'inertie de ce dernier.

Si en effet le volume seul intervenait, l'activité du carboxyle devrait être d'autant plus faible que le volume du radical fixé en α est plus grand. Par suite, en considérant les groupes d'atomes : CN et C⁶H⁵, l'influence paralysante de ces groupes sur l'activité du carboxyle devrait augmenter quand on passe de CN à C⁶H⁵. Or, il n'en est rien ainsi qu'en témoignent les mesures de vitesses d'éthérification effectuées par Sudborough et Lloyd (1) et qui sont consignées dans le tableau suivant :

	Acide éthérifié
Acide cinnamique	99,12 %
α phénylcinnamique	74,94 %
α cyanocinnamique	50,32 %

(1) *Jour. Chem. Soc.*, 1898, t. 73, p. 81.

[La vitesse d'éthérification fut étudiée en chauffant à 100° pendant une heure les acides avec CH_3OH absolu en utilisant HCl comme catalyseur (3 % d' HCl dans 10 cc. d'alcool).]

Les radicaux alcoyles fixés sur la chaîne des dérivés cinnamiques : acides, éthers, amides, exercent également, comme nous le verrons, une action paralysante sur l'activité du carboxyle.

Les mesures d'absorption permettent de mettre en évidence que cette action paralysante provient d'une action mutuelle qui s'exerce entre ces différents groupements.

On sait en effet que les alcoyles sont incolores dans l'ultra-violet moyen; par suite, s'ils n'avaient aucune action sur les groupes d'atomes au voisinage desquels ils se trouvent fixés, les acides alcoylcinnamiques devraient avoir la même couleur que l'acide cinnamique.

Or, comme nous le verrons par la suite, il n'en est rien, et les acide, éther, amide cinnamiques, n'ont pas la même absorption que leurs dérivés méthylés sur la chaîne.

La modification de couleur, provoquée par la présence de groupes CH_3 , correspond donc nécessairement à une action mutuelle de ces derniers et des groupes fonctionnels, ce qui entraîne une variation dans les propriétés chimiques.

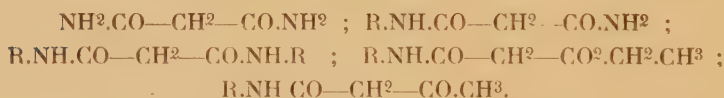
En sorte que l'inertie des groupes acide, amide, éther, consécutive à l'introduction des radicaux CH_3 , s'explique par l'influence qu'exercent ces radicaux sur les groupes fonctionnels sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la notion d'empêchement stérique.

Il est très curieux de remarquer que la présence d'un groupe CH_3 en β modifie de façon très notable l'activité chimique du carboxyle. Ceci s'explique par

le fait que l'alcoyle change l'état intérieur du groupe $C^6H^5.CH=CH$ (le styrolène et l' α -méthylstyrolène ont des couleurs différentes), et par suite celui de la liaison éthylénique. Or, comme l'influence sur le carboxyle de cette liaison éthylénique est importante, ainsi qu'en témoigne l'étude comparative des vitesses de réaction des dérivés cinnamiques et hydrocinnamiques, à toute modification de l'état intérieur de la liaison éthylénique doit correspondre une variation dans l'activité chimique de la fonction acide.

*
**

Nous avons étudié d'autre part la variation d'absorption et de réactivité chimique d'un certain nombre d'amides substituées, dérivées de l'acide malonique et de l'acide acétylacétique, suivant la nature des radicaux R liés à l'azote et aussi suivant la nature des radicaux fixés sur le groupe méthylénique.



M. Naïk et moi-même (1) avons déjà étudié la variation d'activité chimique du groupe CH^2 de ces amides vis-à-vis du tétrachlorure de sélénium. Nous avons constaté que, si l'on classe ces composés par ordre d'activité croissante avec $SeCl^4$, l'ordre est celui dans lequel les formules précédentes sont données.

De plus, lorsque R est un radical tolyle, l'activité de la molécule décroît quand on passe du dérivé or-

(1) *Jour. Ind. Chem. Soc.*, 1930, pp. 239-246.

tho au dérivé méta, et de celui-ci à l'isomère para. Nous verrons que, en ce qui regarde les vitesses de saponification des malontolylamides, l'ordre dans lequel les vitesses de réaction, pour ces isomères, diminuent, est le même, c'est-à-dire : ortho, méta, para.

La plupart des produits qui ont été étudiés étaient déjà connus, mais la nécessité où nous étions de préparer, pour la mesure de l'absorption, des produits optiquement purs, nous a fait choisir parmi les méthodes préconisées celle qui était susceptible de donner les substances cherchées sans qu'il se forme comme composés secondaires des produits absorbants.

TECHNIQUES

DES ETUDES SPECTROGRAPHIQUES

L'appareil que j'ai utilisé pour les mesures d'absorption est le spectrographe pour chimistes de Zeiss. La source du rayonnement ultra-violet est constituée par une lampe Challonge à hydrogène, alimentée par le secteur (110 volts), après transformation (deux mille volts). Le solvant et la solution à étudier sont placés dans deux cuves semblables. Celle qui contient le solvant est précédée d'un secteur tournant destiné à réduire le flux lumineux dans le rapport $\alpha/2\pi$. L'ensemble des deux cuves est suivi d'un prisme de Hübner qui amène sur la plaque sensible les deux spectres juxtaposés. Les plaques utilisées permettent de photographier 19 couples de spectres sur la même plaque. L'appareil comprend en outre un dispositif permettant d'encadrer chaque groupe de spectres entre deux échelles de longueur d'ondes.

Méthode de travail

Je m'efforçais d'abord d'obtenir un produit « chimiquement pur » présentant, après des cristallisations successives, s'il s'agissait d'un solide, un point de fusion constant, ou un point d'ébullition fixe dans le cas d'un liquide. Puis je procédais pour chaque substance à une première étude spectrographique au cours de laquelle je cherchais à me rendre compte de l'allure de la courbe d'absorption dans le proche ultra-violet.

Je soumettais ensuite le corps étudié à de nouvelles cristallisations ou distillations fractionnées et je mesurais à nouveau l'absorption. Les purifications et les

examens optiques étant menés alternativement jusqu'à constance du spectre d'absorption, je présumais alors que le produit était « optiquement pur ».

Présentation des résultats

Soient :

I_0 l'intensité du rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ tombant sur la solution;

I l'intensité du rayonnement à la sortie de cette solution;

ε le « coefficient d'extinction moléculaire » ;

c la concentration moléculaire de la solution exprimée en molécules-grammes par litre;

d l'épaisseur de la solution, en centimètres, comptée dans le sens de propagation du rayonnement.

On a par définition :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd}, \text{ d'où } \varepsilon = \frac{1}{cd} \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I}$$

Si α désigne l'angle d'ouverture du secteur tournant :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{2 \pi}{\alpha}, \text{ d'où } \varepsilon = \frac{1}{cd} \text{Log}_{10} \frac{2 \pi}{\alpha}$$

On représente ordinairement les résultats par des courbes tracées en portant en abscisses la longueur d'ondes, la fréquence, ou encore le nombre d'ondes, et en ordonnées le coefficient d'absorption, ou son logarithme.

*
**

Ces recherches ont été exécutées au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la bonne direction de mon professeur, Mme Ramart. J'ai pu accomplir ce travail grâce à ses précieux conseils et à

ses initiatives bienveillantes. Je la prie de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde et vive gratitude.

Mlle Biquard, Mme Grumez et mes camarades du Laboratoire me prodiguèrent leurs amabilités et ne me ménagèrent pas leur aide. Qu'ils veuillent bien accepter tous mes remerciements.

Je suis heureux d'exprimer ma grande reconnaissance à M. le Prof. Dr Naïk, du collège de Baroda, qui a bien voulu m'accorder une bourse du « Research Fund » des Laboratoires de Chimie du collège de Baroda.

J'exprime aussi mes vifs remerciements à MM. de Laire et Delange qui m'ont gracieusement fourni certaines matières premières utiles à mes recherches.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES DERIVES CINNAMIQUES

§ 1. — Vitesses de réaction.

En dehors des travaux déjà cités de Sudborough et de ses collaborateurs sur les vitesses d'éthérification des acides cinnamiques halogénés, cyané, phénylé, nous n'avons trouvé aucune recherche sur l'étude de la réactivité chimique des dérivés cinnamiques suivant la position et la nature des radicaux alcoyles fixés par la chaîne (1).

Nous avons mesuré les vitesses d'éthérification des acides : hydrocinnamique, cinnamique, α -méthyl, β -méthylcinnamiques et α -cyanocinnamique, ainsi que les vitesses d'hydrolyse des éthers et des amides correspondants.

Nous avons pu constater, et ceci est en accord avec les conclusions de Sudborough concernant les dérivés halogénés, que, d'une façon tout à fait générale, si l'on compare l'activité des fonctions acide, éther, amide, d'une part dans la série hydrocinnamique, et d'autre part dans la série cinnamique, méthyl et diméthylcinnamique, ces produits se rangent comme suit dans l'ordre d'activité chimique décroissante :

Dérivés hydrocinnamiques $\longrightarrow$ cinnamiques $\longrightarrow$
 β méthylcinnamique $\longrightarrow$ α méthylcinnamiques $\longrightarrow$
 α β diméthylcinnamiques.

Nous résumons, dans les tableaux et figures sui-

(1) Les expériences de M. VAVON concernant l'hydrogénation des acides méthyl et diméthylcinnamiques ont porté seulement sur la mesure de l'activité de la liaison éthylénique. VAVON et HUSSON, *C. R.*, t. 176, p. 989,

vants, les résultats des mesures effectuées, dont on trouvera le détail dans le chapitre traitant de la partie expérimentale.

Le tableau I indique la quantité d'éther formé par chauffage à 100° d'une solution d'acide N/100 dans de l'alcool absolu pendant 8 heures.

Sur la fig. I sont tracées les courbes qui indiquent en fonction du temps la quantité d'acide éthérifié en chauffant à 100° une solution de l'acide, à la concentration de N/100, dans de l'alcool absolu : acides hydrocinnamique (1), cinnamique (2), β méthylcinnamique (3), α méthylcinnamique (4), α cyanocinnamique (5).

Dans le tableau II se trouve indiquée la quantité d'éther hydrolysé par chauffage à 100° pendant 4 heures d'une solution N/100 de l'éther sel dans de l'alcool absolu contenant une 1/2 molécule d'acide chlorhydrique au litre.

La fig. II contient les courbes tracées en portant en abscisses les durées de chauffage (à 100°) et en ordonnées la quantité pour cent d'éther hydrolysé pour les substances suivantes : hydrocinnamate d'éthyle (1), cinnamate d'éthyle (2), β méthylcinnamate d'éthyle (3), α méthylcinnamate d'éthyle (4), α 6 diméthylcinnamate d'éthyle (5).

Enfin, le tableau III contient les valeurs trouvées pour l'hydrolyse des amides, chaque amide ayant été étudiée en solution N/100 dans de l'alcool absolu contenant une 1/2 molécule d'acide chlorhydrique et la solution ayant été chauffée 4 heures 1/2 à la température de 100° , et sur la fig. III sont tracées les courbes indiquant les quantités d'amides hydrolysées en fonction du temps, pour les amides : hydrocinnamiques (1), cinnamique (2), β méthylcinnamique (3), α méthylcinnamique (4).

Tableau I

Acide	Volume de Na OH nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Acide éthérifié %
	Volume	Normalité	
Acide hydrocinnami- que	2,55 cc.	0,094	22,09
Acide cinnamique. . .	1,75 cc.	0,094	14,55
Acide β méthylcinna- mique	1,24 cc.	0,094	12,18
Acide α méthylcinna- mique	1,10 cc.	0,094	9,37
Acide α cyanocinna- mique	1,50 cc.	0,060	8,30

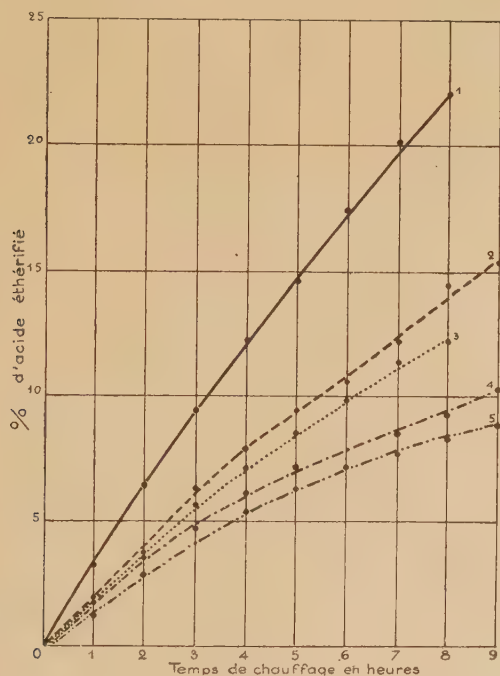


Fig. I

Tableau II

Ether	Volume de Na OH nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Ether hydrolysé %
	Volume	Normalité	
Hydrocinnamate d'éthyle	3,15 cc.	0,075 cc.	47,64
Cinnamate de benzyle	2,10 cc.	0,094 cc.	39,51
Cinnamate d'éthyle..	2,0 cc.	0,094 cc.	36,40
β — méthylcinnamate d'éthyle	2,40 cc.	0,075 cc.	36,00
α — méthylcinnamate d'éthyle	2,25 cc.	0,075 cc.	33,00
β — diméthylcinnamate d'éthyle	1,95 cc.	0,075 cc.	28,50
α — cyanocinnamate d'éthyle	2,10 cc.	0,075 cc.	31,50

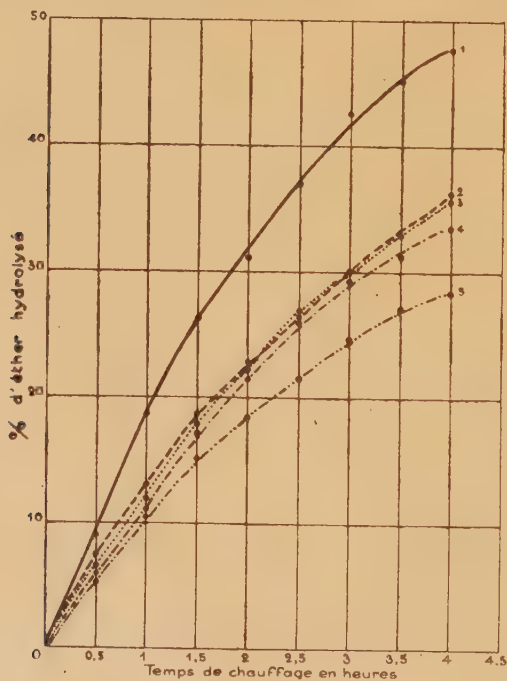


Fig. II

Tableau III

Amide	Volume de Na OH nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Amide hydrolysée %
	Volume	Normalité	
Hydrocinnamamide..	2,50 cc.	0,075	37,00
Cinnamamide	1,65 cc.	0,094	30,10
β Méthylcinnamamide	1,55 cc.	0,094	30,00
α Méthylcinnamamide	1,90 cc.	0,075	29,40

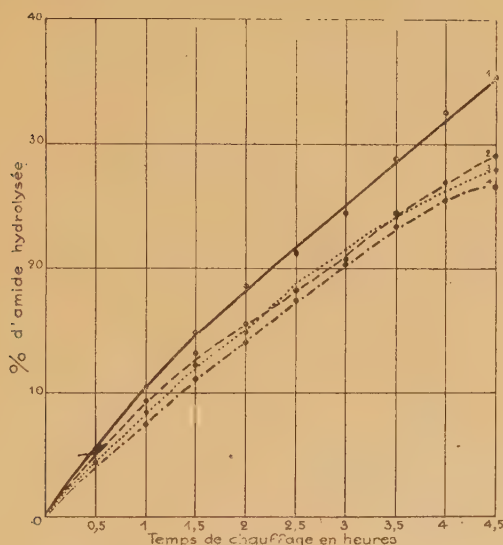


Fig. III

L'activité chimique du groupe carboxyle mesurée par les vitesses d'éthérification est la plus nette et sans doute aussi la plus intéressante, puisque *cette éthérification a été effectuée en l'absence de catalyseur*. On peut voir d'après ces résultats combien est importante l'influence de la liaison éthylénique sur la vitesse de réaction du carboxyle. La présence et la position du groupe CH^3 exercent également une

action très nette sur les propriétés du groupe acide.

En ce qui regarde l'hydrolyse des éthers et des amides, les résultats obtenus sont analogues à ceux qui concernent les vitesses d'éthérification. Les différences de vitesse sont toutefois moins accentuées, surtout en ce qui regarde les amides, mais il faut tenir compte que cette hydrolyse a été faite en présence d'un catalyseur.

§ 2. — Mesures d'absorption.

Parmi les composés dont nous avons mesuré l'absorption, seuls les acides : cinnamique (1), α méthyl et α - β diméthylcinnamiques (2) (mesures qualitatives), avaient déjà été étudiés de ce point de vue.

Des mesures quantitatives ont été effectuées sur l'acide cinnamique par V. Henri (3) et par Arends (4). Les résultats de nos mesures pour ce dernier acide sont les mêmes que ceux qui ont été trouvés par ces savants.

Nous avons étudié l'absorption des substances suivantes :

ACIDES :

Cinnamique
 α -méthylcinnamique
 β -méthylcinnamique
 α -cyanocinnamique

ETHERS :

Cinnamate de benzyle
Cinnamate d'éthyle
 α méthylcinnamate d'éthyle
 β méthylcinnamate d'éthyle
 α β diméthylcinnamate d'éthyle

AMIDES :

Cinnamique
 α méthylcinnamique
 β méthylcinnamique

(1) E. C. C. BALLY et K. SCHAEFFER, *Proc. Chem. Soc.*, t. 24, p. 207. — H. STOBBE, *Ber.*, t. 43, p. 504 (1910); *Ber.*, t. 44, p. 1289 (1911); *Ber.*, t. 52, p. 1021 (1919); *Ber.*, t. 58, p. 2859 (1925). — CRYMBLE, A. W. STEWART, R. WRIGHT et W. GLENDING, *Journ. Chem. Soc.*, London, t. 99, p. 451.

(2) LEY et RINCKE, *Ber.*, t. 56, p. 771 (1923).

(3) V. HENRI, *Etude de Photochimie*.

(4) ARENDS, *Ber.*, t. 64, p. 1936 (1931).

Dans la fig. IV sont tracées les courbes d'absorption des acides : cinnamique (1), α méthylcinnamique (2), β méthylcinnamique (3). Nous donnons également les courbes du styrène (4) et de l' α méthylstyrène (5) afin de mettre en évidence, d'une

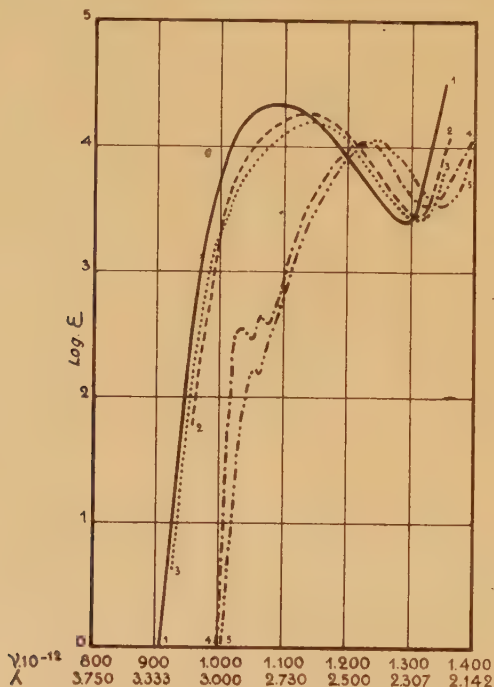


Fig. IV

part l'influence du groupe carboxyle et du radical $C^6H^5.CH=CH-$ (en comparant l'acide cinnamique et le styrène), et d'autre part la modification d'absorption produite sur le styrène par la présence d'un groupe méthyle en α .

L'absorption des éthers α et β méthylcinnamiques est analogue à celle des acides. Nous ne donnons pas la courbe de ces composés qui sont liquides et dont nous ne pouvons, par suite, garantir la pureté.

Dans la fig. V nous donnons les courbes des amides : cinnamique (1), α méthylcinnamique (2), β méthylcinnamique (3).

Enfin, dans la fig. VI se trouvent les courbes du nitrile cinnamique (1), de l'acide α cyanocinnamique (2), et celle du cinnamate d'éthyle (3).

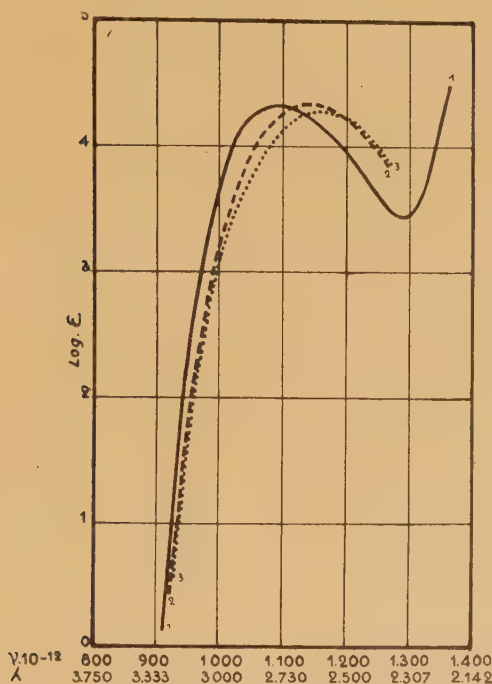


Fig. V

Si l'on examine les courbes des trois figures précédentes, on remarque que, quelle que soit la fonction dérivée du groupement acide, l'absorption générale décroît pour chacune des séries étudiées dans l'ordre suivant :

Dérivés cinnamiques, α méthylcinnamiques, β méthylcinnamiques.

Si l'on considère maintenant la réactivité chimique, on observe que les vitesses de réaction diminuent quand on passe des dérivés cinnamiques aux dérivés β substitués et de ces derniers aux dérivés α substitués.

L'introduction d'un radical CH_3 dans le groupe

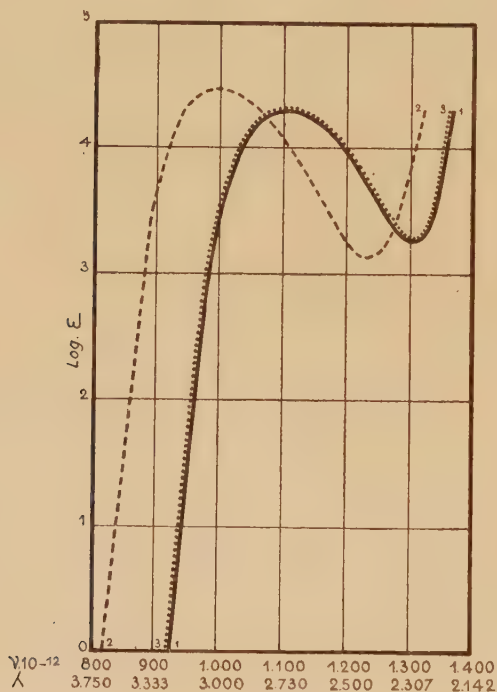


Fig. VI

$\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}-$ modifie la couleur de ce dernier, en sorte que les radicaux liés au carboxyle ayant un état interne différent, suivant qu'il s'agit de dérivés non substitués ou de dérivés substitués, le groupe fonctionnel aura lui-même un état intérieur différent, et par suite des vitesses de réaction différentes.

Ainsi s'explique que les dérivés β substitués n'ont

pas les mêmes propriétés que les dérivés non substitués, bien que la substitution ait lieu sur le carbone β .

Pour les dérivés α méthylés, à la modification de l'état intérieur du groupe $C^6H^5.CH=CH$, vient s'ajouter une action du CH^3 sur le carboxyle, ces deux groupes étant fixés sur le même atome de carbone.

PARTIE EXPERIMENTALE

§ 1. — Préparation des dérivés cinnamiques.

Tous ces composés étaient déjà connus et certains d'entre eux avaient été obtenus par différentes méthodes.

Nous avons choisi parmi ces méthodes celles qui étaient susceptibles de nous donner des produits purs, exempts de substances secondaires absorbantes.

Les acides cinnamique et α -méthylcinnamique ont été préparés par la méthode de Perkins (1); cette dernière consiste à traiter une aldéhyde aromatique par un sel de sodium en présence de l'anhydride de cet acide :



C'est ainsi que, pour obtenir l'acide α méthylcinnamique, nous avons chauffé, en tube scellé, pendant 6 heures, à 180°, un mélange de 20 gr. d'aldéhyde benzoïque et de 30 gr. d'anhydride propionique (tous deux fraîchement distillés), avec 10 gr. de propionate de sodium pulvérisé et soigneusement desséché. On verse ensuite le mélange dans H²O et on chasse, par entraînement à la vapeur d'eau, l'excès d'aldéhyde. Le résidu est ensuite neutralisé par CO²Na², filtré à chaud puis acidulé avec HCl. Après avoir été traité par du noir animal très pur, l'acide est purifié par des cristallisations répétées dans de l'alcool à 95°.

L'acide β méthylcinnamique a été préparé par saponification de son éther, dont nous traiterons plus loin de la synthèse.

(1) PERKINS, *Journ. Chem. Soc.*, 1877, t. 31, p. 393.

L'acide α cyanocinnamique a été préparé par deux méthodes différentes : l'une d'elles, préconisée par Fiquet (1), consiste à chauffer un mélange équimoléculaire d'aldéhyde benzoïque et d'acide cyanétique à 120°. On arrête de chauffer quand le mélange entre en ébullition; on laisse refroidir, puis on traite le tout par de l'eau, on entraîne à la vapeur d'eau pour éliminer l'excès d'aldéhyde benzoïque. L'acide est ensuite purifié comme il vient d'être dit pour les acides cinnamiques.

Ce composé a été également obtenu par saponification de son éther dont nous exposerons plus loin la synthèse.

Enfin, l'acide hydrocinnamique a été préparé par la méthode classique, qui consiste à traiter le chlorure de benzyle par KCN et hydrolyser le nitrile obtenu.

Synthèse des éthers cinnamiques.

Le cinnamate d'éthyle a été préparé en utilisant la méthode de Fischer et Sépier : 100 gr. d'acide, 100 gr. d'alcool absolu et 20 gr. de SO^4H^2 concentré (à 91 %) furent chauffés au bain-marie pendant 7 à 8 heures. On chasse ensuite l'alcool en excès; on ajoute de l'eau au résidu; on épuise avec de l'éther; on lave la solution éthérée avec CO^3Na^2 et on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre. Après le traitement habituel, on distille l'éther sous pression réduite. C'est un liquide bouillant à 130-131° sous 15 mm.

α Méthylcinnamate d'éthyle. Nous avons employé la méthode de Claisen (2) pour obtenir cet éther. On introduit dans un ballon : 5 gr. de sodium en fil, envi-

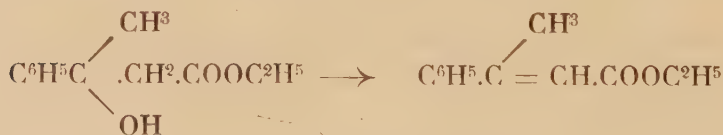
(1) FIQUET, *Bl.* (3) **7**, p. 11; *A. Ch.* (6), **29**, p. 442.

(2) CLAISEN, *Ber.*, 1890, t. **23**, p. 978.

On 100 gr. de propionate d'éthyle, et l'on verse goutte à goutte sur ce mélange 25 gr. d'aldéhyde benzoïque. On laisse refroidir et on agite de temps en temps le mélange; puis ce dernier est refroidi vers -14° (mélange de glace et d'HCl), puis abandonné pendant 24 heures à la température ordinaire. Après ce temps, on ajoute 30 gr. d'acide acétique cristallisable et de l'eau. On épuise avec de l'éther; on lave la solution étherée à l'eau, puis avec une solution de CO_3Na^2 , etc.

L'éther ainsi obtenu est très soigneusement fractionné. Le rendement en éther pur, distillant à 150° sous 15 mm., est de 25 gr.

Les éthers β méthyl et α, β diméthylcinnamiques ont été préparés par la méthode de Reformatsky (1), qui consiste à faire agir Zn ou Mg sur un mélange d'éther halogéné et d'aldéhyde ou de cétone suivant le cas, et à déshydrater l'éther-sel alcool tertiaire ainsi obtenu. Ces réactions peuvent être, pour les éthers β méthyl et α, β diméthylcinnamiques, résumées par les schémas suivants :



(1) REFORMATSKY. *J. R. C. S.*, 1890, t. 22, p. 49,

Ether cyanocinnamique. — Nous avons obtenu cette substance en faisant agir des quantités équimoléculaires d'éther cyanacétique et d'aldéhyde benzoïque en présence de sodium métallique, la température ayant été maintenu au-dessous de 13°. Le produit a été purifié comme le méthylcinnamate d'éthyle.

Synthèse des amides.

De façon tout à fait générale, nous avons préparé les amides par action de NH_3 sur les chlorures d'acides obtenus eux-mêmes par action de SOCl_2 (bien purifié) sur l'acide.

Les amides ainsi obtenus à l'état déjà pur ont été à nouveau purifiés par cristallisations répétées dans de l'alcool.

§ 2. — Vitesse d'éthérification.

Afin d'éviter autant que possible toute action secondaire, nous avons effectué l'éthérification des acides en absence de catalyseur.

La méthode générale adoptée pour la détermination de la vitesse d'éthérification de chacun des acides est la suivante :

On dissout 0,01 molécule-gramme d'acide pur (séché dans un dessiccateur pendant trois jours) dans 50 cc. d'alcool éthylique absolu, fraîchement distillé sur du sodium; 5 cc. de cette solution furent titrés au moyen d'une solution de soude à environ N/10 en prenant comme indicateur la phénolphtaléine. On connaissait ainsi l'acidité de la solution au temps zéro.

La sensibilité de la phénolphtaléine, comme indicateur pour ces expériences, fut examinée comme suit : une quantité connue de l'acide (correspondante à celle qui fut employée dans chaque expérience) fut dissoute dans l'alcool et cette solution titrée au moyen de soude au N/100 environ. La différence entre la quantité d'acide calculée et celle qui fut trouvée était de l'ordre de 0,073 %.

Pour chaque expérience, 9 ampoules contenant 5 cc. de solution d'acide furent scellées et mises dans un bain d'eau bouillante. Après chaque heure de chauffage, une des ampoules était prélevée et refroidie dans un courant d'eau glacée. L'ampoule était ensuite brisée et le contenu titré avec une solution de soude à N/100 environ.

Nous donnons dans les tableaux suivants le détail des mesures effectuées sur chaque produit.

Tableau IV

ACIDE HYDROCINNAMIQUE : $C^6H^5CH^2CH^2COOH$.
P.F.: 47°.

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Acide éthérifié %
	1re opération	2 ^e opération	
0 h.	10,65 cc.	10,65 cc.	0,00
1 h.	10,30 cc.	10,25 cc.	3,22
2 h.	9,95 cc.	9,95 cc.	6,45
3 h.	9,65 cc.	9,70 cc.	9,40
4 h.	9,35 cc.	9,35 cc.	12,22
5 h.	9,05 cc.	9,00 cc.	14,37
6 h.	8,80 cc.	8,85 cc.	17,39
7 h.	8,50 cc.	8,50 cc.	20,21
8 h.	8,10 cc.	8,20 cc.	22,09
9 h.	8,30 cc.	8,20 cc.	24,63

Tableau V

ACIDE CINNAMIQUE : $C^6H^5.CH=CH.COOH$. P.F.: 133°.

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Acide éthérifié %
	1re opération	2 ^e opération	
0 h.	10,65 cc.	10,65 cc.	0,00
1 h.	10,45 cc.	10,45 cc.	1,87
2 h.	10,25 cc.	10,20 cc.	3,74
3 h.	10,00 cc.	10,00 cc.	6,10
4 h.	9,80 cc.	9,89 cc.	7,90
5 h.	9,65 cc.	9,65 cc.	9,39
6 h.	9,50 cc.	9,55 cc.	10,33
7 h.	9,33 cc.	9,35 cc.	12,20
8 h.	9,10 cc.	9,10 cc.	14,55
9 h.	8,90 cc.	8,95 cc.	15,26

Tableau VI

ACIDE β METHYLCINNAMIQUE : $C^6H^5.C=CH\ COOH.$

$\swarrow$
 CH^3

P.F. : 98-99°.

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Acide éthérifié %
	1 ^{re} opération	2 ^e opération	
0 h.	10,64 cc.	10,65 cc.	0,00
1 h.	10,45 cc.	10,45 cc.	1,87
2 h.	10,25 cc.	10,30 cc.	3,65
3 h.	10,05 cc.	10,00 cc.	5,62
4 h.	9,90 cc.	9,85 cc.	7,03
5 h.	9,75 cc.	9,75 cc.	8,51
6 h.	9,60 cc.	9,55 cc.	9,85
7 h.	9,50 cc.	9,45 cc.	11,25
8 h.	9,40 cc.	9,30 cc.	12,18
9 h.			

Tableau VII

ACIDE α METHYLCINNAMIQUE : $C^6H^5.CH=C.COOH$

$\swarrow$
 CH^3

P.F. : 78°.

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Acide éthérifié %
	1 ^{re} opération	2 ^e opération	
0 h.	10,65 cc.	10,65 cc.	0,00
1 h.	10,45 cc.	10,45 cc.	1,87
2 h.	10,30 cc.	10,35 cc.	3,28
3 h.	10,15 cc.	10,10 cc.	4,69
4 h.	10,00 cc.	10,00 cc.	6,04
5 h.	9,90 cc.	9,89 cc.	7,03
6 h.	9,79 cc.	9,80 cc.	—
7 h.	9,70 cc.	9,75 cc.	8,51
8 h.	9,60 cc.	9,60 cc.	9,37
9 h.	9,55 cc.	9,55 cc.	10,32

Tableau VIII



P.F. : 180°.

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Acide étherifié %
	1re opération	2 ^e opération	
0 h.	20,05 cc.	20,00 cc.	0,00
1 h.	19,80 cc.	19,80 cc.	1,19
2 h.	19,55 cc.	19,59 cc.	2,97
3 h.	19,30 cc.	19,35 cc.	4,57
4 h.	19,09 cc.	19,10 cc.	5,30
5 h.	18,95 cc.	18,90 cc.	6,25
6 h.	18,80 cc.	18,79 cc.	7,15
7 h.	18,69 cc.	18,70 cc.	7,75
8 h.	18,60 cc.	18,60 cc.	8,30
9 h.	18,55 cc.	18,50 cc.	8,90

§ 3. — Vitesse d'hydrolyse des éthers.

La méthode suivie pour déterminer la vitesse d'hydrolyse de chaque éther fut la suivante : 0,01 molécule-gramme d'éther fut dissous dans 100 cc. d'une solution d'HCl N/2 alcoolique; 5 cc. de cette solution fut immédiatement titrés au moyen de soude, ce qui donnait l'acidité de la solution à zéro.

On introduisit ensuite 5 cm³ de cette solution dans une série d'ampoules qui furent scellées, puis plongées dans un bain d'eau bouillante.

Après chaque demi-heure, une des ampoules était sortie du bain, refroidie dans de l'eau glacée; le contenu était ensuite titré avec de la soude à 0,094 N en prenant comme indicateur la phénolphthaléine.

Pour chaque substance, deux séries de mesures ont été effectuées; les résultats ont parfaitement concordé.

Nous donnons dans les tableaux suivants les résultats de ces mesures.

Tableau IX

HYDROCINNAMATE D'ETHYLE : $C^6H^5.CH^2.CH^2.COOC^2H^5$.

P.E. : 130° sous 20/mm

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution.		Ether hydrolysé %
	1 ^{re} opération	2 ^e opération	
0 h.	33,30 cc.	33,30 cc.	0,00
1/2 h.	34,00 cc.	33,90 cc.	9,00
1 h.	34,60 cc.	34,50 cc.	11,50
1 h. 1/2	35,10 cc.	35,05 cc.	26,10
2 h.	35,60 cc.	35,40 cc.	31,10
2 h. 1/2	36,00 cc.	35,80 cc.	37,00
3 h.	—	36,10 cc.	42,50
3 h. 1/2	—	36,30 cc.	45,50
4 h.	36,45 cc.	36,45 cc.	47,64

Tableau X

CINNAMATE D'ETHYLE : $C^6H^5CH=CH.COOC^2H^5$

P.E. : 130-131° sous 15/mm

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Ether hydrolysé %
	1re opération	2° opération	
0 h.	26,50 cc.	26,50 cc.	0,00
1/2 h.	26,90 cc.	26,85 cc.	7,50
1 h.	27,20 cc.	27,25 cc.	13,10
1 h. 1/2	27,50 cc.	27,40 cc.	18,70
2 h.	27,70 cc.	27,75 cc.	22,60
2 h. 1/2	27,95 cc.	—	—
3 h.	28,10 cc.	28,15 cc.	30,00
3 h. 1/2	—	28,35 cc.	—
4 h.	28,50 cc.	28,40 cc.	36,40

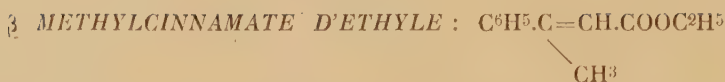
Tableau XI

CINNAMATE DE BENZYLE : $C^6H^5CH=CH.CO^2CH^2C^6H^5$

P.F. : 30-31°.

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Ether hydrolysé %
	1re opération	2° opération	
0 h.	26,60 cc.	26,60 cc.	0,00
1/2 h.	26,90 cc.	26,89 cc.	6,05
1 h.	27,20 cc.	27,20 cc.	12,10
1 h. 1/2	27,49 cc.	27,50 cc.	18,15
2 h.	27,75 cc.	27,80 cc.	21,61
2 h. 1/2	28,05 cc.	28,10 cc.	27,25
3 h.	28,30 cc.	28,35 cc.	31,95
3 h. 1/2	28,59 cc.	28,60 cc.	37,59
4 h.	—	28,70 cc.	39,51

Tableau XII



P.E. : 143-145° sous 13/mm

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Ether hydrolysé %
	1re opération	2e opération	
0 h.	33,30 cc.	33,30 cc.	0,00
1/2 h.	33,75 cc.	33,80 cc.	6,53
1 h.	34,10 cc.	34,10 cc.	12,00
1 h. 1/2	34,49 cc.	34,50 cc.	18,00
2 h.	34,80 cc.	34,75 cc.	22,40
2 h. 1/2	35,09 cc.	35,10 cc.	27,00
3 h.	35,30 cc.	35,25 cc.	30,00
3 h. 1/2	35,50 cc.	35,50 cc.	33,00
4 h.	37,70 cc.	36,75 cc.	36,10

Tableau XIII



P.E. : 150° sous 15/mm

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Ether hydrolysé %
	1re opération	2e opération	
0 h.	33,30 cc.	33,30 cc.	0,00
1/2 h.	33,70 cc.	33,60 cc.	6,00
1 h.	34,05 cc.	34,00 cc.	11,25
1 h. 1/2	34,45 cc.	34,40 cc.	17,24
2 h.	34,75 cc.	34,80 cc.	21,73
2 h. 1/2	35,00 cc.	35,00 cc.	26,25
3 h.	35,20 cc.	35,10 cc.	29,40
3 h. 1/2	35,39 cc.	35,40 cc.	31,50
4 h.	35,55 cc.	35,60 cc.	33,50

Tableau XIV



P.E.: 150° sous 12/mm

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Ether hydrolysé %
	1re opération	2 ^e opération	
0 h.	33,30 cc.	33,30 cc.	0,00
1/2 h.	33,60 cc.	33,60 cc.	5,25
1 h.	34,00 cc.	34,10 cc.	10,50
1 h. 1/2	34,30 cc.	34,25 cc.	15,00
2 h.	34,55 cc.	34,60 cc.	18,55
2 h. 1/2	34,75 cc.	34,80 cc.	21,64
3 h.	34,95 cc.	34,90 cc.	24,75
3 h. 1/2	35,10 cc.	35,05 cc.	27,00
4 h.	35,25 cc.	35,20 cc.	28,50

Tableau XV



P.F. : 50°

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Ether hydrolysé %
	1re opération	2 ^e opération	
0 h.	33,30 cc.	33,30 cc.	0,00
1/2 h.	33,60 cc.	33,55 cc.	4,50
1 h.	33,90 cc.	33,90 cc.	9,00
1 h. 1/2	34,20 cc.	34,15 cc.	13,50
2 h.	34,50 cc.	34,50 cc.	18,00
2 h. 1/2	34,75 cc.	34,80 cc.	22,50
3 h.	35,00 cc.	35,00 cc.	25,50
3 h. 1/2	35,20 cc.	35,15 cc.	28,50
4 h.	35,40 cc.	35,40 cc.	31,50

§ 4. — Vitesse d'hydrolyse des amides.

La méthode utilisée pour mesurer la vitesse d'hydrolyse des amides est identique à celle qui a été décrite pour mesurer la vitesse d'hydrolyse des éthers.

On dissout 0,01 molécule-gramme d'amide dans 100 cc. d'une solution de HCl N/2 alcoolique; 5cc. de cette solution fut titrée au moyen de soude, en présence de rouge congo; l'acidité de la solution était ainsi connue au temps zéro. Neuf ampoules contenant chacun 5 cc. de cette solution étaient plongées dans un bain d'eau bouillante. Après chaque demi-heure, une ampoule était retirée, refroidie, et l'acidité du mélange était titrée.

Ici encore, pour chaque substance, deux séries de mesure ont été effectuées.

Les tableaux suivants contiennent le détail des résultats obtenus.

Tableau XVI

HYDROCINNAMAMIDE : $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.NH^2$

P.F. : 105°

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,075 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Amide saponifiée %
	1re opération	2e opération	
0 h.	33,30 cc.	33,30 cc.	0,00
1/2 h.	32,90 cc.	32,95 cc.	5,64
1 h.	32,55 cc.	32,55 cc.	10,57
1 h. 1/2	32,25 cc.	32,25 cc.	14,80
2 h.	32,00 cc.	32,00 cc.	18,33
2 h. 1/2	31,80 cc.	31,80 cc.	21,15
3 h.	31,55 cc.	31,50 cc.	24,67
3 h. 1/2	31,25 cc.	31,25 cc.	28,90
4 h.	31,00 cc.	31,00 cc.	32,43
4 h. 1/2	30,80 cc.	30,85 cc.	35,25

Tableau XVII

CINNAMAMIDE : $C^6H^5CH=CH.CONH^2$

P.F. : 147°

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,094 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Amide hydrolysé %
	1re opération	2e opération	
0 h.	26,50 cc.	26,50 cc.	0,00
1/2 h.	26,20 cc.	26,20 cc.	5,63
1 h.	25,95 cc.	25,90 cc.	9,57
1 h. 1/2	25,75 cc.	25,75 cc.	13,05
2 h.	25,60 cc.	25,65 cc.	15,66
2 h. 1/2	25,45 cc.	25,45 cc.	18,27
3 h.	25,30 cc.	25,25 cc.	20,88
3 h. 1/2	25,10 cc.	25,10 cc.	24,38
4 h.	24,95 cc.	24,95 cc.	26,97
4 h. 1/2	24,85 cc.	24,80 cc.	30,90

Tableau XVIII

β -METHYLCINNAMAMIDE : $C^6H^5.C=CH.CO.NH^2$

CH³

P.F. : 115°

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,075 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Amide hydrolysé %
	1re opération	2e opération	
0 h.	26,50 cc.	26,50 cc.	0,00
1/2 h.	26,25 cc.	26,20 cc.	4,35
1 h.	26,00 cc.	26,00 cc.	8,70
1 h. 1/2	25,80 cc.	25,80 cc.	12,18
2 h.	25,60 cc.	25,65 cc.	15,66
2 h. 1/2	25,40 cc.	25,40 cc.	19,14
3 h.	25,25 cc.	25,30 cc.	21,75
3 h. 1/2	25,10 cc.	25,10 cc.	24,06
4 h.	25,00 cc.	25,00 cc.	26,10
4 h. 1/2	24,90 cc.	24,85 cc.	30,04

Tableau XIX

α -METHYLCINNAMAMIDE : $C^6H^5.CH=C-CO.NH^2$

CH³

P.F. : 128°

Durée du chauffage	Volume de la solution Na OH à 0,075 N nécessaire pour neutraliser 5 cc. de solution		Amide hydrolysé %
	1 ^{re} opération	2 ^e opération	
0 h.	33,30 cc.	33,35 cc.	0,00
1/2 h.	33,00 cc.	33,00 cc.	4,23
1 h.	32,75 cc.	32,75 cc.	7,75
1 h. 1/2	32,50 cc.	32,45 cc.	11,28
2 h.	32,25 cc.	32,25 cc.	14,81
2 h. 1/2	32,05 cc.	32,00 cc.	17,62
3 h.	31,85 cc.	31,85 cc.	20,44
3 h. 1/2	31,65 cc.	31,65 cc.	23,26
4 h.	31,50 cc.	31,45 cc.	25,38
4 h. 1/2	31,40 cc.	31,40 cc.	26,79

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES AMIDES



M. Naïk et ses collaborateurs ont longuement étudié les amides possédant un groupe CH^2 lié directement à deux groupes CO carbonyliques ou carboxyliques et ont montré que ces composés peuvent réagir avec certaines molécules : S^2Cl^2 (1), SCl^2 (2), SO^2Cl^2 (3), SO^3HCl (4), $SOCl^2$ (5), I^2Cl (6), en donnant différents complexes.

Ces savants ont observé que les amides maloniques, cyanacétiques, acétylacétiques, réagissent avec une facilité variable suivant la nature des radicaux liés au carbone méthylénique.

M. Naïk et moi-même (7) avons étudié l'action du tétrachlorure de sélénium sur les amides maloniques.

Nous avons également constaté que l'action de $SeCl^4$ est très différente suivant la nature des radicaux fixés sur CH^2 .

(1) NAIK : *Jour. Chem. Soc.*, 1921, **119**, p. 379-85; 1921, **119**, p. 1231-1242. — NAIK et AVASARE : *Jour. Chem. Soc.* 1922, **121**, p. 2592-2595.

(2) NAIK et JADHAV : *Jour. Ind. Chem. Soc.*, 1926, **III**, p. 260-272.

(3) NAIK et SHAH : *Journ. Ind. Chem. Soc.*, 1927, **IV**, p. 11-21.

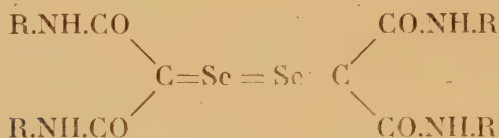
(4) BAHT : *Journ. Ind. Chem. Soc.*, 1927, **IV**, p. 525.

(5) AMIN : *Journ. Ind. Chem. Soc.*, 1928, **V**, p. 580.

(6) SCHAH : *Journ. Ind. Chem. Soc.*, 1930, **VII**, p. 111.

(7) *Loc. cit.*

Lorsqu'un groupe CO.NH est lié au groupe méthylénique comme dans les amides : $\text{NH}_2\text{CO.CH}_2\text{CO.NH}_2$, $\text{H}_2\text{N.CO.CH}_2\text{CO.NH.R}$, on n'observe aucune réaction. Mais si les deux fonctions amides sont substituées, comme dans le cas des composés $\text{R.NH.CO.CH}_2\text{CO.NHR}$, il y a combinaison et l'on obtient des complexes sélénés de formule :



En ce qui regarde le mécanisme de ces réactions, la question ne semble pas éclaircie de savoir si les amides réagissent sous la forme amide ou sous la forme tautomère.

Dans toutes les études précédentes, c'était en quelque sorte la variation d'activité chimique du groupe CH_2 suivant la nature des radicaux fixés sur ce groupe qui était observée.

J'ai entrepris d'étudier comment varie la vitesse de saponification de mono- et de diamides maloniques, d'amides acétylacétiques, suivant la nature du radical fixé sur l'azote.

Les combinaisons ainsi étudiées sont exposées dans le tableau de la page suivante (p. 47).

(1) Malonamide $\text{NH}_2\text{CO.CH}_2\text{CO.NH}_2$

AMIDES DISUBSTITUÉES

(2) Malondiheptylamide
sym. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH.CO.CH}_2\text{CO.NH.C}_7\text{H}_{15}$

(3) Malondiphénylamide
sym. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.CH}_2\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$

(4) Malondiorthotolyl-
amide sym.

(5) Malondimétatolyl-
amide sym.

(6) Malondiparatolyl-
amide sym.

(7) Malondi- β -naphtyl-
amide sym.



AMIDES MONOSUBSTITUÉES

(8) Malonmonophényl-
amide

(9) Malonmonoorthotolyl-
amide

(10) Malonmonométatolyl-
amide

(11) Malonmonoparatolyl-
amide

(12) Malonmono- α -
naphtylamide

(13) Malonmono- β -
naphtylamide



ACÉTYLACÉTAMIDES

(14) Acétylacetophenyl-
amide

(15) Acétylacetoortho-
tolylamide

(16) Acétylacetopara-
tolylamide



ETHERS AMIDES

(17) Malonorthotolyl-
amate d'éthyle

(18) Malonparatolyl-
amate d'éthyle



J'ai d'autre part mesuré l'absorption dans l'ultra-violet de chacun de ces composés.

§ 1. — Absorption.

Aucune des substances dont nous avons mesuré l'absorption n'avait à notre connaissance encore été étudiée de ce point de vue. Les mesures ont été faites sur des solutions alcooliques à la concentration N/10, N/100, N/1000.

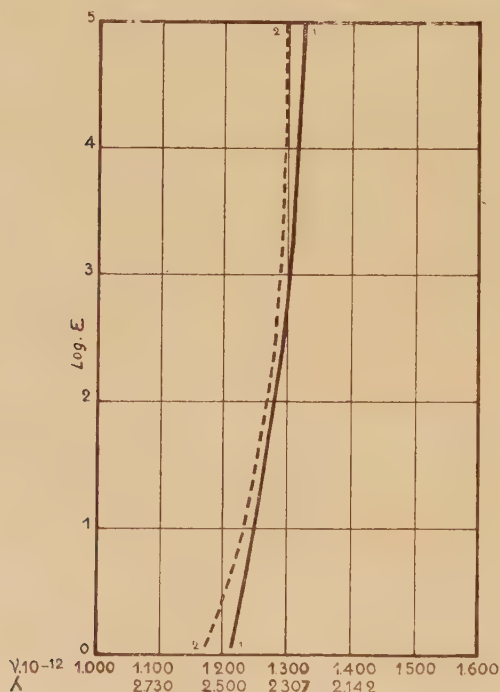


Fig. VII

Dans la fig. VII se trouvent tracées les courbes de la diamide malonique et de la malondiheptylamide; dans la fig. VIII, sont tracées les courbes de la malondiphénylamide (1), de la malondiorthotolylamide (2), de la malondimétatolylamide (3) et de la malondiparatolylamide (4).

Le spectre d'absorption des amides arylées est formé de deux bandes principales : la première est faiblement indiquée; la deuxième, très forte, possède un maximum d'absorption situé suivant les amides entre $\lambda = 2.500$ et 2.400 Angström.

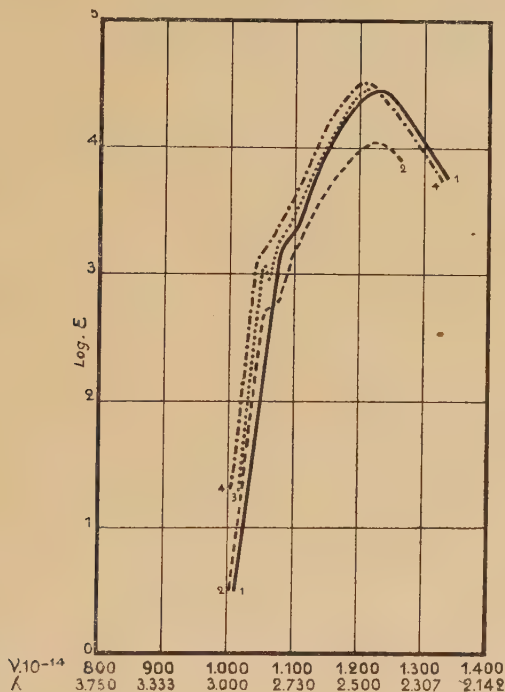


Fig. VIII

La branche ascendante de la courbe de la première bande de ces amides se succède comme suit dans l'ordre des fréquences décroissantes : malondiphénylamide, malondiorthotolylamide, malondimétatolylamide, malondiparatolylamide.

Si l'on considère les malonditolylamides, l'absorption générale croît quand on passe du dérivé ortho au dérivé méta, et ce dernier au dérivé para. Enfin, on peut remarquer que le maximum d'absorption de

la deuxième bande est le plus faible pour le dérivé ortho.

Dans la fig. IX ont été tracées les courbes des monophényl (1), monoorthotolyl (2), monométatolylamides (3). La forme des courbes de ces composés est tout à fait semblable à celles des amides disubstituées symétriques.

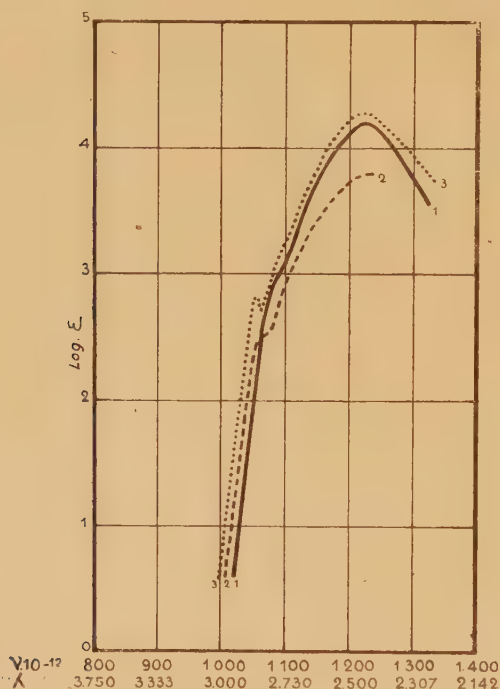


Fig. IX

Comme dans la série des tolylamides, l'isomère, qui a la plus grande vitesse de saponification, possède la plus faible absorption générale.

Dans la fig. X, on a représenté les courbes des acétylacétophénylamide (1), acétylacétorthotolylamide (2) et diacétylacétoparatolylamide (3).

L'allure des courbes montre que les solutions de ces substances contiennent une proportion importante d'énol, en sorte que l'on ne perçoit plus la bande des cétones simples.

Ici encore, comme pour les malontolylamides, l'absorption générale est plus faible pour le dérivé ortho que pour le dérivé para.

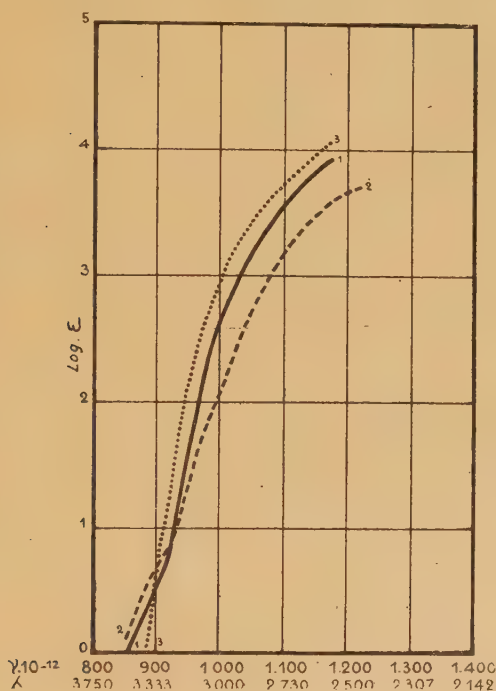


Fig. X

Enfin, la fig. XI contient la courbe d'absorption du malonorthotolylamate d'éthyle.

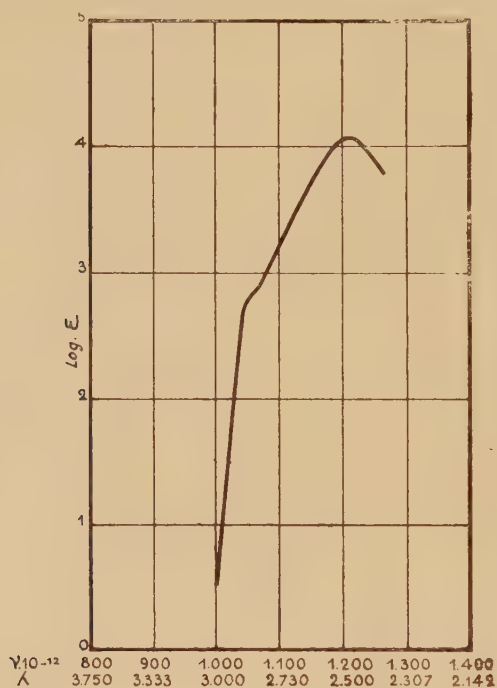


Fig. XI

§ 2. — Vitesse de saponification.

La mesure des vitesses de saponification, aussi bien en ce qui regarde les amides-éthers que les diamides, donne seulement la somme des vitesses de réaction des deux groupes saponifiables.

Il est bien à penser en effet que, même pour les diamides substituées symétriques, cette vitesse de réaction ne sera pas la même pour chacune des fonctions.

Ceci se conçoit aisément : les deux groupes fonctionnels étant fixés sur le même atome de carbone, tout changement subi par l'un d'eux va retentir sur l'autre, dont les propriétés seront par cela même modifiées. C'est ainsi que l'on peut par saponification des éthers maloniques obtenir en grande partie le monoéther acide en employant une seule molécule d'alcali par molécule d'éther malonique. La vitesse de saponification d'une fonction éther n'est pas la même suivant qu'un groupe COONa , ou qu'un groupe carboxéthyle se trouve fixé sur le même atome de carbone.

Pourtant, comme nous nous sommes placés dans des conditions identiques (solvant, dilution, température), ces déterminations nous permettent de comparer l'activité chimique de molécules possédant les mêmes fonctions.

Le tableau XX résume les mesures de vitesses de saponification des diamides $\text{R.NH.CO.CH}^2\text{CO.NH.R}$ (R étant un radical gras ou aromatique). Chaque détermination ayant été faite sur 5 cm^3 d'une solution alcoolique de l'amide contenant N/200 d'amide et N/15 de KOH. Le mélange ayant été chauffé à 100° (voir page 63).

Tableau XX

Amide étudiée	Durée du chauffage	Volume de SO_4H_2 nécessaire pr neutraliser la solution		Amide saponifiée %
		Volume	Normalité	
Malondiheptylamide : $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH.CO.CH}_2\text{CO.}$ $\text{NH.C}_7\text{H}_{15}$	7 h.	2,00 cc.	N/10	40,00
Malondiphénylamide : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.CH}_2\text{CO.NH.}$ C_6H_5	»	1,60 cc.	»	33,70
Malonditolylamide : $[\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.CO}]_2.\text{CH}_2$				
Ortho	»	1,40 cc.	»	26,00
Méta	»	2,60 cc.	N/20	23,05
Para	»	2,50 cc.	»	22,50
Malon di- β -Naphthylamide :				
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH.CO.CH}_2\text{CO.NH.}$ C_{10}H_7	»	1,45 cc.	»	15,50

D'après ce tableau, on peut voir, comme on pouvait s'y attendre, que, lorsque le radical fixé sur l'azote est aliphatique, la vitesse de saponification est plus grande que lorsqu'il est aromatique.

D'autre part, cette vitesse de saponification est plus élevée pour la malondiphénylamide que pour la malondiorthotolylamide. Enfin, si l'on compare les trois isomères : ortho, méta et para, la vitesse de réaction décroît dans l'ordre : ortho, méta, para. La malondinaphthylamide possède la plus faible vitesse de réaction.

Dans la fig. XII sont tracées les courbes donnant les quantités d'amide hydrolysée en fonction du temps pour les composés suivants : malondiheptylamide (1), malondiphénylamide (2), malonditolylamide : ortho (3), méta (4), para (5).

Les résultats détaillés seront donnés dans la partie expérimentale.

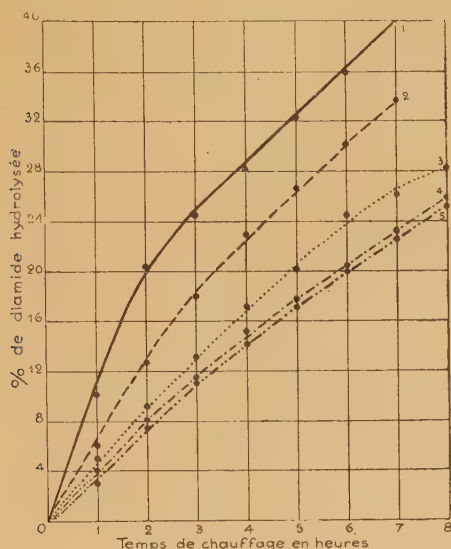


Fig. XII

D'après le tableau XXI se trouvent les résultats des mesures effectuées sur les amides monosubstituées. Ici encore, l'ordre dans lequel se classent ces produits d'après leur activité décroissante est le suivant : malonphénylamide, malonorthotolylamide, malonméta-tolylamide, les déterminations ayant été faites comme pour les diamides.

Ces résultats des mesures effectuées sur les éthers-amides sont donnés dans le tableau XXII et par les courbes de la fig. XIII.

Tableau XXI

Amide étudiée	Durée du chauffage	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pr neutraliser la solution	Amide saponifiée %
Malonphénylamide . . .	9 h.	1 cc.50 N/10	30,00
Malonorthotolylamide .	»	1 cc.30 N/10	26,00
Malonmétatolylamide ..	»	1 cc.10 N/10	23,05
Malonparatolylamide ..	»	2 cc.00 N/20	21,50
Malon- α -naphtylamide .	»	0 cc.60 N/10	15,00
Malon- β -naphtylamide .	»	0 cc.85 N/10	12,05

Tableau XXII

Ether-amide étudié	Durée du chauffage	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pr neutraliser la solution	Ether-amide saponifié %
Malonorthotolylamate .	9 h.	3,8 cc. .	76,0
Malonparatolylamate ..	»	7,1 cc.	71,0

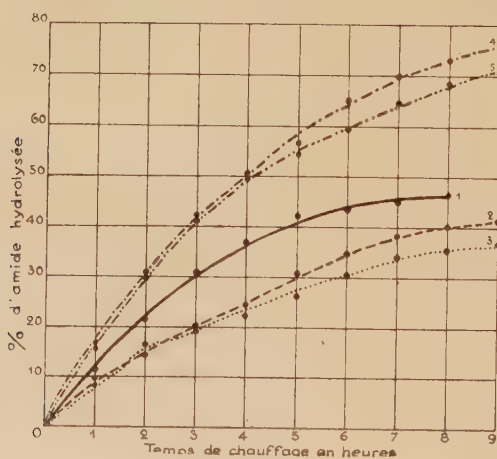


Fig. XIII

Enfin, le tableau XXIII et le graphique XIII donnent les valeurs trouvées pour les vitesses de saponification des acétylacétamides N substitués.

Dans la fig. XIII sont tracées les courbes donnant, en fonction du temps, les vitesses d'hydrolyse (dans les conditions indiquées p. 63) des substances suivantes : acétylacétphénylamide (1), acétylacét.o.tolylamide (2), acétylacét.p.tolylamide (3), malon.o.tolylamate (4), malon.p.tolylamate (5).

Tableau XXIII

0,01 molécule-gramme d'amide ont été mis en solution dans
100 cc. de KOH alcoolique à 0,15 N.

Amide étudiée	Durée du chauffage	Vol. de solut. de SO ₄ H ₂ N/20 requ. p ^r neutr. 5 cc. du mél.	de l'amide saponifiée %
1. Acétylacétphényla- mide	8 h.	5,75 cc.	46,00
3. Acétylacét-P-Toly- lamide	8 h.	5,00 cc.	40,00
2. Acétylacét-O-Toly- lamide	8 h.	4,40 cc.	35,20

Les résultats ci-dessus mentionnés sont de même nature que dans le cas de la saponification des amides de l'acide malonique. L'influence du groupe CH³ dans les positions ortho et para vis-à-vis du groupe NH est similaire à celle que l'on observe pour les malondi-orthotolylamide et malondiparatolylamide.

En résumé, on voit que la vitesse de saponification pour chacune des séries :



diminue quand R représente successivement un radical aliphatique : C⁶H⁵, CH³.C⁶H⁴ (1-2), CH³.C⁶H⁴ (1-3), CH³.C⁶H⁴ (1-4), β naphtyle, α naphtyle.

Si nous comparons l'absorption des substances isomères et leurs réactivités chimiques, nous constatons que, dans toutes les séries ici étudiées, l'absorption générale décroît en même temps que la réactivité chimique augmente. Ainsi, pour les malonditolylamides, l'absorption générale augmente quand on passe du dérivé ortho au dérivé méta, puis au para. Or, les vitesses de saponification diminuent dans l'ordre : ortho, méta, para.

Il en est de même pour les monoamides, les acétylacétamides et les malonnaphtylamides.

J'avais déjà observé, au cours de mes études sur l'activité des malontolylamides et le tétrachlorure de sélénium, que le dérivé ortho substitué réagissait plus facilement que le méta, et celui-ci plus aisément que le para.

Incidemment, je ferai observer que tous les résultats sont en contradiction avec les énoncés de MM. Staudinger et V. Henri.

PARTIE EXPERIMENTALE

§ 1. — Préparation des Amides.

Préparation des amides: $R.NH.CO.CH_2.CO.NH.R$

Ces substances ont été préparées par Freund (1) et par Whiteley (2). Il existe d'autres méthodes de synthèse, mais elles sont lentes et les substances obtenues sont plus difficiles à séparer des produits secondaires. Nous avons utilisé la méthode de Whiteley avec quelques modifications. Les rendements sont excellents.

De façon générale, ces amides furent obtenues en chauffant deux molécules d'amines et une molécule de malonate d'éthyle dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant. La température et la durée du chauffage seules ont varié suivant l'amine : avec l'aniline on a chauffé à 120° pendant cinq heures; avec les toluidines, la durée de chauffage et la température ont été respectivement de sept heures à une température augmentant graduellement de 140° à 160° pour l'orthotoluidine, et de sept heures à 140° pour les dérivés méta et para.

Lorsque la réaction est terminée, on laisse refroidir; le produit cristallise spontanément; on l'essore, on lave les cristaux avec de l'éther de pétrole, et on les purifie par cristallisations répétées dans de l'alcool à 95° jusqu'à constance optique.

(1) FRÉUD, *Ber.*, 1884, t. 17, p. 134.

(2) WHITELEY, *Jour. Chem. Soc.* 1903, t. 83, p. 34.

Préparation des amides : $R.NH.CO.CH^2.CO.NH^2$

La méthode qui fut employée pour préparer ces substances est celle de Backes. Elle consiste à chauffer une molécule d'amine avec 1,1 molécule de malonate d'éthyle à une température ne dépassant pas 120° (pour éviter la formation de diamides). La durée de chauffage a varié suivant l'amine : elle a été de six heures pour l'aniline, et de 10 à 12 heures pour les toluidines.

On laisse ensuite refroidir le mélange, on ajoute environ deux fois son volume d'ammoniaque concentrée (28° Baumé); on agite le tout mécaniquement pendant deux heures; on évapore ensuite l'excès d'eau et d'ammoniaque au bain-marie. Par refroidissement l'amide cristallise; on essore les cristaux, puis on les purifie jusqu'à la constance optique par cristallisations répétées dans de l'alcool à 95° .

Signalons qu'en ce qui regarde la malon- β -naphtylamide, nous avons éprouvé une certaine difficulté à obtenir l'amide à l'état pur; la naphtylamine réagissant très mal sur le malonate d'éthyle.

Préparation de la diamide : $NH^2.CO.CH^2.CO.NH^2$

On obtient ce composé en traitant dans un ballon du malonate d'éthyle par un grand excès d'ammoniaque concentré (28° Baumé). On abandonne le mélange pendant huit à dix heures et ensuite on l'agite mécaniquement pendant sept à huit heures. Quand l'opération est terminée, on chasse l'excès d'eau et d'ammoniaque en chauffant le tout au bain de sable. Le produit se présente alors sous la forme d'un sirop qui cristallise spontanément quand on le refroidit à 0° .

Les cristaux furent lavés à l'alcool à 95°, puis recristallisés à plusieurs reprises dans de l'alcool, dans lequel ils sont très peu solubles même à chaud.

Préparation des amides éthers :



La première partie de l'opération est identique à celle qui permet d'obtenir les monoamides. On chauffe un mélange d'une molécule d'amine et 1,1 molécule de malonate d'éthyle vers 110° durant quatre à cinq heures. On laisse refroidir; le produit cristallise; on le purifie par des cristallisations dans de l'alcool à 95°.

Préparation des amides : $CH^3.CO.CH^2.CO.NH.R$

J'ai préparé les combinaisons suivantes :



La première de ces amides avait déjà été préparée par Knorr (1), et les deux autres par Naïk et Avasave (2).

J'ai employé, légèrement modifiées, les méthodes préconisées par ces auteurs :

Des quantités équimoléculaires d'amines et d'acéthylacétate d'éthyle purs, fraîchement distillés, furent chauffées dans un tube scellé, à une température de 120° à 130°, pendant sept à huit heures, lorsque l'amine employée était l'aniline, et pendant dix heures environ pour les toluidines.

(1) KNORR A., 1886, 236, p. 75.

(2) Journ. Chem. Soc., 1922, 121, pp. 2592-2595.

Le mélange est ensuite versé dans un cristalliseur et, par chauffage, on chasse l'alcool formé au cours de la réaction. Par refroidissement (mélange de glace et de sel), le produit cristallise. On le lave avec de l'éther de pétrole dans lequel il est peu soluble; on le purifie ensuite par des cristallisations répétées jusqu'à constance optique. Les rendements varient de 80 % à 90 %.

§ 2. — Vitesse de saponification.

Je décrirai la méthode que j'ai employée dans tous les cas pour effectuer les mesures de saponification.

0,005 molécule-gramme d'amide fut mise dans 100 cc. d'une solution alcoolique de potasse à la concentration N/15.

5 cc. de ce mélange furent tirés avec une solution de SO^4H^2 N/10 : le volume de la solution acide utilisée donnant l'excès initial d'alcali dans le mélange.

D'autre part, neuf ampoules contenant chacune 5 cc. du mélange ci-dessus furent scellées et mises dans un bain d'eau bouillante. Heure par heure, on enlevait une ampoule. Après refroidissement par de la glace, l'excès de potasse était titré au moyen de la solution de SO^4H^2 N/10 : en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur. L'amine R.NH^2 mise en liberté au cours de la saponification n'ayant pas d'action sur l'indicateur, les virages étaient excessivement faciles.

Les résultats détaillés sont donnés ci-après pour chaque substance sous forme de tableau.

Tableau XXIV

MALONDIPHENYLAMIDE : $\text{C}^6\text{H}_5\text{NH.CO.CH}^2\text{CO.NH.C}^6\text{H}_5$

P.F. : 225°

Volume du mélange	Poids d'amide d' 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO^4H^2 nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 27	0 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	0,00
»	»	1 h.	7,10 cc.	7,15 cc.	5,84
»	»	2 h.	6,80 cc.	6,80 cc.	14,15
»	»	3 h.	6,65 cc.	6,60 cc.	18,00
»	»	4 h.	6,35 cc.	6,35 cc.	22,90
»	»	5 h.	6,15 cc.	6,15 cc.	26,52
»	»	6 h.	6,00 cc.	6,00 cc.	30,00
»	»	7 h.	5,85 cc.	5,80 cc.	33,70

Tableau XXV

MALONDIPARATOLYLAMIDE sym. :
 $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{NH.CO.CH}^2\text{CO.NH.C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$; P.F. : 250°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange.		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 41	0 h.	15,00 cc.	15,00 cc.	0,00
»	»	1 h.	14,65 cc.	14,65 cc.	3,50
»	»	2 h.	14,20 cc.	14,25 cc.	8,00
»	»	3 h.	13,90 cc.	13,90 cc.	11,00
»	»	4 h.	13,60 cc.	13,55 cc.	14,00
»	»	5 h.	13,30 cc.	13,30 cc.	17,00
»	»	6 h.	13,00 cc.	13,05 cc.	20,00
»	»	7 h.	12,75 cc.	12,75 cc.	22,50
»	»	8 h.	12,50 cc.	12,55 cc.	25,00

Tableau XXVI

MALONDIMETATOLYLAMIDE sym. :
 $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{NH.CO.CH}^2\text{CO.NH.C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$ (1-3);

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 41	0 h.	15,00 cc.	15,00 cc.	0,00
»	»	1 h.	14,60 cc.	14,60 cc.	4,00
»	»	2 h.	14,20 cc.	14,25 cc.	8,00
»	»	3 h.	13,85 cc.	13,85 cc.	11,50
»	»	4 h.	13,50 cc.	13,50 cc.	15,00
»	»	5 h.	13,25 cc.	13,20 cc.	16,93
»	»	6 h.	12,95 cc.	13,00 cc.	20,05
»	»	7 h.	12,70 cc.	12,75 cc.	23,05
»	»	8 h.	12,40 cc.	12,35 cc.	25,95

Tableau XXVII

MALONDIORTHOTOLYLAMIDE sym. :
 $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{NH.CO.CH}^2\text{CO.NH.C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$ (1-2); P.F.: 193°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^e 100 cc.	Durée du chauffage à 100°.	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 41	0 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	0,00
»	»	1 h.	7,25 cc.	7,30 cc.	5,00
»	»	2 h.	7,05 cc.	7,00 cc.	9,00
»	»	3 h.	6,85 cc.	6,85 cc.	13,00
»	»	4 h.	6,65 cc.	6,70 cc.	16,95
»	»	5 h.	6,50 cc.	6,45 cc.	20,05
»	»	6 h.	6,35 cc.	6,30 cc.	22,85
»	»	7 h.	6,20 cc.	6,20 cc.	26,00
»	»	8 h.	6,10 cc.	6,05 cc.	28,00

Tableau XXVIII

MALONDI β-NAPHTYLAMIDE sym. :
 $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{NH.CO.CH}^2\text{CO.NH.C}^{10}\text{H}^7$; P.F.: 235°.

Volume du mélange	Poids d'amide d ^e 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 77	0 h.	15,00 cc.	15,00 cc.	—
»	»	1 h.	14,80 cc.	14,75 cc.	—
»	»	2 h.	14,60 cc.	14,50 cc.	—
»	»	3 h.	14,45 cc.	14,30 cc.	—
»	»	4 h.	14,35 cc.	14,10 cc.	—
»	»	5 h.	14,20 cc.	14,00 cc.	—
»	»	6 h.	14,00 cc.	14,00 cc.	—
»	»	7 h.	13,80 cc.	13,85 cc.	—
»	»	8 h.	13,65 cc.	13,70 cc.	—

Tableau XXIX

MALONDIHEPTYLAMIDE sym. :
 $C^7H^{15}.NH.CO.CH^2.CO.NH.C^7H^{15}$; P.F.: 133°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 49	0 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	0,00
»	»	1 h.	7,00 cc.	7,00 cc.	10,00
»	»	2 h.	6,50 cc.	6,55 cc.	20,60
»	»	3 h.	6,35 cc.	6,30 cc.	24,70
»	»	4 h.	6,10 cc.	6,15 cc.	28,00
»	»	5 h.	5,95 cc.	5,90 cc.	32,50
»	»	6 h.	5,70 cc.	5,70 cc.	36,00
»	»	7 h.	5,50 cc.	5,50 cc.	40,00

Tableau XXX

MALONMONOPHENYLAMIDE : C⁶H⁵.NH.CO.CH².CO.NH²
P.F. : 130-134°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	0 gr. 89	0 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	0,00
»	»	5 h.	7,10 cc.	7,15 cc.	7,50
»	»	6 h.	6,80 cc.	6,75 cc.	14,50
»	»	7 h.	6,50 cc.	6,50 cc.	20,00
»	»	8 h.	6,30 cc.	6,25 cc.	25,50
»	»	9 h.	6,00 cc.	6,00 cc.	30,00

Tableau XXXI

MALONMONOPARATOLYLAMIDE :
 $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{NH}^2$; P.F.: 144°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	0 gr. 96	0 h.	15,00 cc.	15,00 cc.	0,00
»	»	5 h.	14,50 cc.	14,55 cc.	5,50
»	»	6 h.	14,00 cc.	14,00 cc.	10,00
»	»	7 h.	13,60 cc.	13,55 cc.	14,50
»	»	8 h.	13,20 cc.	13,25 cc.	17,50
»	»	9 h.	13,00 cc.	12,90 cc.	21,50

Tableau XXXII

MALONMONOMETATOLYLAMIDE :
 $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{NH}^2$; P.F.: 155°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	0 gr. 96	0 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	0,00
»	»	5 h.	7,25 cc.	7,20 cc.	5,50
»	»	6 h.	6,75 cc.	6,75 cc.	15,00
»	»	7 h.	6,60 cc.	6,65 cc.	17,50
»	»	8 h.	6,50 cc.	6,50 cc.	20,00
»	»	9 h.	6,40 cc.	6,35 cc.	23,05

Tableau XXXIII

MALONMONOORTHOTOLYLAMIDE :
 $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}_4.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{NH}^2$; P.F.: 139°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO_4H_2 nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	0 gr. 96	0 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	0,00
»	»	5 h.	7,20 cc.	7,20 cc.	6,00
»	»	6 h.	6,75 cc.	6,70 cc.	14,50
»	»	7 h.	6,50 cc.	6,45 cc.	19,50
»	»	8 h.	6,35 cc.	6,30 cc.	23,50
»	»	9 h.	6,20 cc.	6,25 cc.	25,50

Tableau XXXIV

MALONMONO β-NAPHTHYLAMIDE: $\text{NH}^2.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}^{10}\text{H}_7$

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO_4H_2 nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 14	0 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	—
»	»	5 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	—
»	»	6 h.	7,25 cc.	7,20 cc.	4,50
»	»	7 h.	7,10 cc.	7,10 cc.	8,00
»	»	8 h.	7,00 cc.	6,80 cc.	14,00
»	»	9 h.	6,75 cc.	6,75 cc.	15,00

Tableau XXXV

MALONPARATOLYLAMATE D'ETHYLE :

$C^7H^7.NH.CO.CH^2COO.CH^2CH^3$; P.F.: 86°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 10	0 h.	15,00 cc.	15,00 cc.	0,00
»	»	1 h.	13,40 cc.	13,25 cc.	16,00
»	»	2 h.	12,05 cc.	12,10 cc.	29,50
»	»	3 h.	10,85 cc.	10,80 cc.	41,50
»	»	4 h.	10,00 cc.	10,00 cc.	50,00
»	»	5 h.	9,50 cc.	9,55 cc.	55,00
»	»	6 h.	9,00 cc.	9,10 cc.	59,05
»	»	7 h.	8,60 cc.	8,60 cc.	64,00
»	»	8 h.	8,20 cc.	8,15 cc.	68,08
»	»	9 h.	7,90 cc.	7,95 cc.	71,00

Tableau XXXVI

MALONMONO α-NAPHTYLAMIDE :

$NH^2.CO.CH^2CO.NH.C^{10}H^7$; P. F. : 119°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 14	0 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	—
»	»	5 h.	7,50 cc.	7,40 cc.	—
»	»	6 h.	7,30 cc.	7,30 cc.	4,05
»	»	7 h.	7,15 cc.	7,20 cc.	5,50
»	»	8 h.	7,00 cc.	7,05 cc.	10,05
»	»	9 h.	6,90 cc.	6,85 cc.	12,50

Tableau XXXVII

MALONORTHOTOLYLAMATE D'ETHYLE :

 $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{COOCH}^2.\text{CH}^3$; P.F.: 78°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO_4H_2 nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 10	0 h.	7,50 cc.	7,50 cc.	0,00
»	»	1 h.	6,70 cc.	6,65 cc.	16,15
»	»	2 h.	6,00 cc.	6,05 cc.	30,00
»	»	3 h.	5,40 cc.	5,45 cc.	42,10
»	»	4 h.	5,00 cc.	5,00 cc.	50,00
»	»	5 h.	4,75 cc.	4,70 cc.	55,95
»	»	6 h.	4,25 cc.	4,25 cc.	65,00
»	»	7 h.	4,00 cc.	4,05 cc.	70,08
»	»	8 h.	3,85 cc.	3,80 cc.	73,05
»	»	9 h.	3,70 cc.	3,75 cc.	76,00

Tableau XXXVIII

ACETYLACETOPHENYLAMIDE : $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}^6\text{H}^5$ P.F.: 86°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO_4H_2 nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 77	0 h.	18,75 cc.	18,75 cc.	0,00
»	»	1 h.	17,30 cc.	17,25 cc.	11,36
»	»	2 h.	16,05 cc.	16,10 cc.	21,65
»	»	3 h.	15,00 cc.	15,10 cc.	30,60
»	»	4 h.	14,25 cc.	14,25 cc.	36,00
»	»	5 h.	13,50 cc.	13,45 cc.	42,50
»	»	6 h.	13,25 cc.	13,20 cc.	44,00
»	»	7 h.	13,05 cc.	13,00 cc.	45,69
»	»	8 h.	13,00 cc.	13,00 cc.	46,00

Tableau XXXIX

ACETYLACETOPARATOLYLAMIDE :
 $\text{CH}^3\text{CO.CH}^2\text{CO.NH.C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$; P.F.: 96°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 91	0 h.	18,75 cc.	18,75 cc.	0,00
»	»	1 h.	17,55 cc.	17,70 cc.	8,40
»	»	2 h.	16,75 cc.	16,80 cc.	16,05
»	»	3 h.	16,45 cc.	16,40 cc.	18,35
»	»	4 h.	16,60 cc.	16,00 cc.	22,00
»	»	5 h.	15,25 cc.	15,30 cc.	26,00
»	»	6 h.	14,95 cc.	14,75 cc.	30,40
»	»	7 h.	14,50 cc.	14,50 cc.	34,00
»	»	8 h.	14,35 cc.	14,30 cc.	35,20
»	»	9 h.	14,20 cc.	14,16 cc.	36,00

Tableau XL

ACETYLACETOORTHOTOLYLAMIDE :
 $\text{CH}^3\text{CO.CH}^2\text{CO.NH.C}^6\text{H}^4\text{CH}^2\text{CH}^3$; P.F.: 107°

Volume du mélange	Poids d'amide d ^s 100 cc.	Durée du chauffage à 100°	Vol. de SO ₄ H ₂ nécessaire pour neutraliser le mélange		Amide saponifiée %
			1 ^{re} opérat.	2 ^e opérat.	
5 cc.	1 gr. 91	0 h.	18,75 cc.	18,70 cc.	0,00
»	»	1 h.	17,55 cc.	17,60 cc.	9,65
»	»	2 h.	16,95 cc.	16,75 cc.	14,35
»	»	3 h.	16,30 cc.	16,25 cc.	19,60
»	»	4 h.	15,75 cc.	15,70 cc.	24,00
»	»	5 h.	15,00 cc.	15,10 cc.	30,05
»	»	6 h.	14,45 cc.	14,50 cc.	34,40
»	»	7 h.	14,00 cc.	14,00 cc.	38,00
»	»	8 h.	13,75 cc.	13,65 cc.	40,00
»	»	9 h.	13,60 cc.	13,55 cc.	41,20

CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'absorption dans l'ultraviolet et la réactivité chimique

1° d'acides, d'amides et d'éthers cinnamiques et méthyl-cinnamiques;

2° d'amides maloniques *n* substituées.

Nous avons constaté que l'introduction de groupes CH_3 , qui pourtant sont par eux-mêmes incolores dans cette région du spectre et qui n'ont qu'une faible réactivité, modifient la couleur des dérivés cinnamiques et leur comportement chimique.

Si l'on compare la couleur des dérivés cinnamiques et celle des dérivés méthylecinnamiques correspondants, on observe que le maximum d'absorption de ces derniers est situé plus loin vers l'ultra-violet et possède une intensité plus faible que les dérivés non méthylés. La modification d'absorption est plus importante pour les dérivés β méthylés que pour les α méthylés.

L'absorption générale diminue donc quand on passe d'un dérivé cinnamique (acide, amide ou éther) au dérivé α méthylé et celui-ci au dérivé β substitué.

En ce qui concerne la vitesse de réaction de la fonction acide, éther ou amide, elle est plus faible pour les dérivés méthylés que pour les dérivés non méthylés. L'activité chimique décroît dans l'ordre : dérivés cinnamiques, β méthylecinnamiques, α méthylecinnamiques, α β diméthylecinnamiques.

Malgré l'éloignement du groupe fonctionnel, la substitution en β a une influence notable sur le comportement chimique de la fonction acide amide ou éther. Cela se comprend si l'on considère que l'influence du groupe méthyle sur l'atome de carbone auquel est lié C^6H^5 change la couleur du groupe $C^6H^5.CH=CH$; par suite, le carboxyle étant lié dans le cas de l'acide cinnamique d'une part, et dans celui de l'acide β méthylcinnamique d'autre part à des groupes ayant un état intérieur différent, sera modifié lui-même de façon différente par l'un et l'autre de ces groupes.

En ce qui regarde les dérivés α substitués, la modification de couleur et de réactivité chimiques par rapport à celles des dérivés non substitués tient d'une part à ce que le radical CH^3 change à la fois l'état intérieur du groupe $C^6H^5.CH=CH$ et celui du carboxyle, puisque ces radicaux se trouvent fixés sur le même atome de carbone.

Nous avons également constaté, dans la série des amides maloniques n substituées, des relations intéressantes entre l'absorption de ces substances et leur réactivité chimique.

En particulier, nous avons pu montrer que dans toutes les séries étudiées : $NH^2.CO.CH^2.CO.NH.R.$, $R.NH.CO.CH^2.CO.NH.R.$, $RNH.CO.CH^2.CO.CH^3$, $R.NH.CO.CH^2COO.CH^2.CH^3$, la réactivité chimique décroît à mesure que R représente successivement un alcoyle, un phényle, un tolyle, un naphtyle.

D'autre part, pour les N tolylamides, les vitesses de réaction diminuent quand on passe du dérivé ortho au dérivé méta, et de ce dernier à l'isomètre para.

A cette variation de propriétés chimiques correspond une différence de couleur. Pour toutes les séries

étudiées, l'absorption générale pour les tolylamides décroît dans l'ordre : para, méta, ortho.

Sauf en ce qui regarde l'acide cinnamique, aucune mesure quantitative de l'absorption n'avait été faite, avant les présentes recherches, sur les produits ici étudiés; ni en ce qui concerne la vitesse de réaction.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Transmutations des éléments

Vu et approuvé :

Paris, le 5 novembre 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer:

Le Recteur,

S. CHARLÉTY

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	7
TECHNIQUES DES ETUDES SPECTROGRAPHIQUES.	16
Méthode de travail	16
Présentation des résultats	17

PREMIERE PARTIE

ETUDE DES DERIVES CINNAMIQUES.....	19
§ 1. — Vitesse de réaction	19
§ 2. — Mesures d'absorption	25
PARTIE EXPERIMENTALE	30
§ 1. — Préparation des dérivés cinnamiques.	30
§ 2. — Vitesse d'éthérification.	34
§ 3. — Vitesse d'hydrolyse des éthers..	38
§ 4. — Vitesse d'hydrolyse des amides..	42

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES AMIDES :	
$R\ NH.CO-CH^2-CO.NH.R$; $NH^2CO-CH^2-CO.NH.R$;	
$COOC^2H^5-CH^2-CO.NH.R$; $CO.CH^3-CH^2-CO.NH.R$.	45
§ 1. — Absorption.	48
§ 2. — Vitesse de saponification.	53
PARTIE EXPERIMENTALE.	59
§ 1. — Préparation des amides	59
§ 2. — Vitesse de saponification	63
CONCLUSIONS.	72

